Die Gleichgewichtsverhältnisse beim Ammoniaksodaprozesse unter Druck

---

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Richard Domke

aus Cottbus

Referent: Professor Dr. B. Neumann

Korreferent: Professor Dr. A. Eucken

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Dezember 1927

Erscheint auch in der „Zeitschrift für Elektrochemie
und angewandte physikalische Chemie“ 1928

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsübersicht.

A. Einleitung.

B. Apparatur und Versuchsausführung:

I. Apparatur,

II. Ausführung der Versuche.

C. Die Methode der Darstellung.

D. Die Versuchsergebnisse:

I. Versuche bei 1,2 Atmosphären Überdruck:

a) Systeme mit ein und zwei Salzen,

b) Systeme mit Sättigung an drei Salzen,

c) Systeme mit Sättigung an zwei Salzen neben einem dritten gelösten Salze.

II. Versuche bei 2,5 Atmosphären Überdruck:

Systeme mit Sättigung an drei Salzen.

E. Graphische Darstellung der Versuchsergebnisse.

F. Diskussion der Versuchsergebnisse.

G. Die Ausbeuten.

H. Zusammenfassung.

Man sollte erwarten, daß ein in größtem Maßstabe in der Technik ausgeführter Prozeß, wie der Ammoniaksodaprozeß, auch wissenschaftlich nach allen Seiten hin bearbeitet worden wäre. Das ist aber nicht der Fall. Die Zahl der über den Ammoniaksodaprozeß erschienenen wissenschaftlichen Arbeiten ist recht klein. Das dem ganzen Verfahren zugrunde liegende heterogene Gleichgewicht ist nicht einmal unter den in der Technik herrschenden physikalischen Bedingungen untersucht worden. M. H. Le Chatelier[1]) sagt deshalb mit Recht in einer Arbeit über diesen Prozeß: „La fabrication de la soude n'a été jusqu'ici l'objet, malgré sa grande importance industrielle, que de publications scientifique très incomplètes."

Die dem Prozeß zugrunde liegende Reaktion ist eine doppelte Umsetzung vom Natriumchlorid mit Ammoniumbikarbonat:

$$NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl$$

oder:

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4Cl,$$

wenn man das Ammoniumbicarbonat sich erst während des Prozesses aus Ammoniak, Kohlendioxyd und Wasser bilden läßt.

Technisch wird das Verfahren bekanntlich derart ausgeführt, daß eine an Natriumchlorid reiche Sole, die meist als solche gepumpt oder seltener durch Auflösen festen Steinsalzes hergestellt wird, mit Ammoniak gesättigt und mit Kohlendioxyd unter Druck versetzt wird. Zuvor ist die Sole von Calcium-, Magnesiumsalzen und Eisen zu reinigen, was durch Zusatz von Kalk und Soda oder von Ammoniak und Ammoncarbonat geschieht. Das Kohlendioxyd wird durch Brennen von Kalkstein erzeugt und hat dann ungefähr 30 bis 34 Volumprozente, während das beim Calcinieren des Bicarbonates entstehende ca. 60 bis 80 Volumprozente hat. Der Überdruck beträgt ca. 2,5 at. Das anfallende Bicarbonat wird abfiltriert und calciniert, wobei die im Bodenkörper befindlichen Ammonsalze wiedergewonnen werden. Aus der an Ammonchlorid reichen Mutterlauge wird das Ammoniak mit Kalk abgetrieben und kehrt in den Betrieb zurück. Die Chlorcalciumendlaugen sind wertlos. Nach Ost[1]) stellt der Großbetrieb folgende

[1]) Compt. rend. **174**, 870 (1922).

[1]) Chem.-Ztg. **31**, 67 (1907).

Bedingungen: 1. Als Ausgangsstoff muß eine gereinigte ammoniakalische Sole dienen, die dann mit Kohlensäure übersättigt, carbonisiert wird. 2. Das Natriumbicarbonat muß grobkörnig sein, was man dadurch erreicht, daß man die Laugen beim Carbonisieren sich auf 30 bis 40° C erwärmen läßt. 3. Beim Carbonisieren darf nicht zuviel Ammoniumcarbonat verflüchtigt werden, weil sich sonst die Rohrleitungen verstopfen. 4. Es darf kein Ammonchlorid mit ausfallen, weil dies beim Calcinieren in Natriumchlorid übergeht und die Soda verunreinigt. 5. Das Mitausfallen von Ammoniumbicarbonat stört wenig, es wird beim Calcinieren vergast und wiedergewonnen. 6. Man kann das Carbonisieren nicht ganz zu Ende führen, weil die Aufnahme der CO_2 zuletzt zuviel Zeit erfordert. 7. Es ist eine möglichst große Ausbeute an Natriumbicarbonat auf 1 Volumen Salzlauge zu erstreben; die Betriebskosten und der Kohlenverbrauch für die Wiedergewinnung des Ammoniaks hängen wesentlich von dem verarbeiteten Laugenvolumen ab und erst in zweiter Linie von der Ausnutzung des Chlornatriums."

Die älteste Untersuchung über dieses Verfahren stammt von Heeren[1]). Nach dieser sollen bei Vorhandensein gleicher Äquivalente von Ammoniak und Natriumchlorid sich nur $^2/_3$ des Ammoniumbicarbonates in Natriumbicarbonat umwandeln, bei Anwendung von 2 Äquivalenten Natriumchlorid auf 1 Äquivalent Ammoniak $^4/_5$.

Einen Fortschritt bedeuten die Arbeiten von Schreib[2]), die er anläßlich der Inbetriebsetzung einer Ammoniaksodafabrik ausgeführt hat. Seine Untersuchungen sind bei 18° in der Weise ausgeführt, daß er eine konzentrierte Lösung von Natriumchlorid und Ammoniak in verschiedenen Mengenverhältnissen bei Atmosphärendruck carbonisierte. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Bicarbonates wurden 10 cm^3 des Filtrates in einer Platinschale eingedampft und bei 105° C getrocknet, gewogen und geglüht und wieder gewogen. Die Differenz zwischen beiden Wägungen soll das gebildete Ammonchlorid ergeben, woraus er, da 1 Mol Ammonchlorid einem Mol gebildeten Natriumbicarbonates entspricht, den Grad der Umsetzung berechnet. Gegen diese Methode erhebt Tedesco[3]) Bedenken, die aber nicht stichhaltig sind. Er meint, daß der von Schreib gefundene Grad der Umsetzung zu niedrig ausfallen mußte, da sich doch in der Lösung auch Natriumbicarbonat befindet, das sich beim Eindampfen rückwärts zu Natriumchlorid umsetzt. Das ist aber kein Fehler, sondern sogar ein Vorteil, da die Bestimmung doch die als festes Salz ausgeschiedene Menge Natriumbicarbonat ergeben soll und nicht die Gesamtmenge des gebildeten einschließlich des in Lösung vorhandenen. Schreib hätte danach besser die Bezeichnung „Grad der Umsetzung" vermieden, und seine Ergebnisse vielleicht mit „Ausbeute in Prozenten" bezeichnen können. Seine Versuchsergebnisse waren lange Zeit die einzigen brauchbaren Unterlagen für die technische Gestaltung des Prosesses.

Eine gründliche Bearbeitung des Verfahrens vom Standpunkte der Phasenlehre hat Fedotieff[1]) in einer für den Ammoniaksodaprozeß klassisch gewordenen Untersuchung geliefert. Systematisch hat er die Löslichkeitsgleichgewichte des reziproken Salzpaares

$$NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl$$

studiert. Bei der Betrachtung dieser Reaktion vom Standpunkt der Phasenregel ergibt sich, daß man es mit 4 unabhängigen Komponenten zu tun hat, nämlich 3 Salzen und dem Wasser. Das vierte Salz läßt sich durch die 3 anderen ausdrücken. Seine Löslichkeitsversuche beziehen sich auf mit Kohlendioxyd bei Atmosphärendruck gesättigtes Wasser. Dabei ist Kohlendioxyd keine unabhängige Komponente, denn es besteht die Beziehung

$$P_{CO_2} + P_{H_2O} = 1 \text{ at}.$$

Da wir es mit 4 Komponenten zu tun haben, müssen im vollständigen Gleichgewicht (Zahl der Freiheitsgrade = 1) nach der Phasenregel

$$y + F = n + 2$$

(y = Phasen, F = Freiheitsgrade, n = Komponenten) 5 Phasen vorhanden sein, d. h. 3 Salze, die Lösung und die Gasphase. Nacheinander hat er so die Löslichkeiten der einzelnen Salze, die Löslichkeiten zweier Salze mit ein bzw. zwei Bodenkörpern und die mit 3 Salzen als Bodenkörper im Gleichgewicht befindlichen Lösungen bei 0° und 15° C gemessen und das Ganze graphisch nach der zuerst von Löwenherz angegebenen Methode am Oktaeder dargestellt. Auf die aus seinen Untersuchungen sich ergebenden Schlüsse wird später eingegangen werden.

Mit dem Ammoniaksodaprozeß befaßt sich weiter eine Arbeit von Tedesco[2]). Das Ziel seiner Untersuchungen war, für die technische Ausführung des Prozesses brauchbare Unterlagen zu schaffen, da er mit Recht betont, daß die Fedotieffschen Untersuchungen den Bedingungen der technischen Ausführung zu wenig angepaßt sind. Seine Versuche gestalteten sich folgendermaßen. Bei 30° C wurden Lösungen mit wechselnden Gehalten an Natriumchlorid und Ammoniak mehrere Stunden unter 1,8 at Kohlendioxydüberdruck geschüttelt, dann wurde bei der gleichen Temperatur filtriert,

---

[1]) Dingl. Polytechn. Journ. **149**, 47 (1858).

[2]) Ztschr. angew. Chem. **1**, 283 (1888); **2**, 445, 486 (1889). Die Fabrikation der Soda nach dem Ammoniakverfahren. Berlin 1905.

[3]) Studien über den Ammoniak-Sodaprozeß. — Dissertation Dresden 1910.

[1]) Ztschr. angew. Chem. **17**, 1644 (1904); Ztschr. physikal. Chem. **49**, 162 (1904).

[2]) Studien über den Ammoniak-Sodaprozeß. Dissertation Dresden 1910.

und dreimal mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung ausgewaschen. Schließlich wurden Bodenkörper, Mutterlauge und die 3 Decklaugen analysiert. Gegen seine Methode lassen sich folgende Einwendungen erheben: Die angewandten Ausgangslösungen haben keine bekannte Zusammensetzung, da er vom technischen Steinsalz ausgeht und nach dem Ausfällen der Calcium- und Magnesiumsalze noch unbestimmte Mengen Natriumsulfat in Lösung hat. Arbeitet die Technik auch mit Steinsalz, so ist doch kein Grund vorhanden, die Laboratoriumsversuche nicht mit reinen Stoffen auszuführen. Da im Gleichgewichtszustand die Menge des ausgeschiedenen Natriumbicarbonates von der Zusammensetzung der Lösung abhängt, die wiederum eine Funktion des Kohlendioxyddruckes darstellt, so muß sich beim Filtrieren, das Tedesco bei Atmosphärendruck vornimmt, die Zusammensetzung der Lösung infolge Zersetzung von Ammoniumbicarbonat ändern; es können auf diese Weise die Ausbeuten nicht exakt bestimmt werden. Auch ist die Art und Weise des Auswaschens mit gesättigter Bicarbonatlösung nicht ganz einwandfrei, da Mutterlauge und Waschlauge verschiedene Zusammensetzung haben. Der dadurch bedingte Fehler dürfte allerdings nicht groß sein. Erheblich größere Fehler verursacht das von ihm bei Atmosphärendruck ausgeführte Pipettieren der Mutterlauge; bei Verminderung des Druckes muß sich Ammoniumbicarbonat zersetzen, damit sind Ammoniakverluste unvermeidlich. Auch dürften die am Schlusse seiner Arbeit ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen von Natriumchlorid in Ammoniaklösung kaum die gewünschte, sicher aber nicht die angegebene Genauigkeit haben, denn auch hier ist in der Lösung eine unbestimmte Menge Natriumsulfat vorhanden; ferner ist die Entnahme der Proben durch Saugen mit einer Pipette vorgenommen worden, eine für genaue Löslichkeitsbestimmungen im vorliegenden Falle unzulässige Methode.

Von neueren Arbeiten sind noch zu erwähnen die Untersuchungen von Le Chatelier und Toporescu[1]). Auch diese Autoren haben das Verfahren vom Standpunkt der Phasenlehre untersucht und ihre Ergebnisse graphisch am Viereck-diagramm dargestellt. Die Versuche sind bei 15, 35 und 50° C ausgeführt. Merkwürdig erscheint nur, daß ihnen die Fedotieffsche Arbeit, die in jeder neueren auf den Ammoniaksodaprozeß bezüglichen Veröffentlichung zitiert wird, nicht bekannt war. Sie erwähnen sie jedenfalls nicht, obgleich auf diese Arbeit in einer von ihnen zitierten Literaturstelle ausdrücklich hingewiesen wird. Sie haben das schon von Fedotieff bei 15° C aufgenommene Diagramm nochmals bei dieser Temperatur untersucht, wenn auch viel weniger gründlich als dieser. Ihre Versuche bei 35 und 50° C sind in der Weise ausgeführt, daß die Salze mitsamt der Lösung in verschlossenen Selterwasserflaschen mehrere Stunden geschüttelt wurden. Danach wurde bei Atmosphärendruck pipettiert. Diese Methode ist völlig ungenau und für eine exakte Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse unstatthaft. Die Autoren beziffern ihre eigenen Versuchsfehler auf 3 bis 5%. Nach unseren Erfahrungen ist es schon bei 30° C vollständig unmöglich, ammoniumbicarbonathaltige Lösungen, die sich bei dieser Temperatur bereits in stürmischer Zersetzung befinden, zu pitettieren. Es ist eigentlich zu verwundern, daß die vorgenannten Verfasser auf so unzuverlässiger, experimenteller Grundlage ihre Schlüsse aufbauen.

Vor kurzem ist noch eine Arbeit über den Ammoniaksodaprozeß in Japan erschienen. Ihre Verfasser, Matsui, Sekiyama und Watanabe[1]), haben den Prozeß gleichfalls vom Standpunkt der Phasenlehre, aber bei tieferen Temperaturen, nämlich bei 0 und 5° C untersucht. Leider war es bisher nicht möglich, die Arbeit im Original zu erhalten.

Alle die vorher genannten, zum Studium der Gleichgewichtsverhältnisse des Ammoniaksodaprozesses ausgeführten Untersuchungen sind nun leider sämtlich nicht unter den Bedingungen ausgeführt, bei denen die Technik arbeitet, d. h. bei 30° und bei einem Überdruck von ca. 2,5 at mit etwa 30% Kohlendioxyd in der Gasphase. Der Grund hierfür mag in den experimentellen Schwierigkeiten, alle Operationen unter einem bestimmten Druck auszuführen, zu suchen sein.

Die vorliegende Experimentaluntersuchung wurde deshalb in der ausgesprochenen Absicht unternommen, die Gleichgewichtsverhältnisse beim Ammoniaksodaprozeß unter Druck zu studieren. Es sollte also das ganze Diagramm unter Bedingungen, die der technischen Ausführung möglichst angepaßt waren, neu aufgenommen werden. Aus diesen Versuchsergebnissen mußten sich die theoretisch möglichen Ausbeuten berechnen lassen. Schließlich sollte auch noch an einigen charakteristischen Versuchen bei höherem Kohlendioxyddruck der Einfluß steigenden Druckes auf die Ausbeute festgestellt werden. Bei der Durchführung der Arbeit kam die von Tedesco angewandte Arbeitsweise von vornherein nicht in Frage. Eine gründliche Bearbeitung konnte nur vom Standpunkt der Phasenlehre erfolgen, in solchem Falle mußte sich der Arbeitsplan an die Untersuchung Fedotieffs anlehnen. Ost[2]) sagt darüber: „Auf ganz anderem Wege, und zwar auf dem allein richtigen, hat Fedotieff dieses Thema angegriffen, indem er systematisch die Löslichkeit der 4 Salze des Ammoniksodaprozesses, erst jedes einzelne, dann mehrere gemein-

[1]) Compt. rend. **174**, 836, 870, 1014; **175**, 268 (1922).

[1]) Mem. of the Fakulty of Science and Egineering, Waseda University, Tokyo, Japan. Nr. **4**, 72 (1927).

[2]) Chem.-Ztg. **31**, 67 (1907).

sam ermittelte und danach mit Hilfe eines räumlichen Modelles die maximale Ausbeute berechnet.“ In großen Umrissen war also durch die Arbeit von Fedotieff das Arbeitsprogramm vorgezeichnet. Die Ausführung jedoch, alle Arbeiten, wie Einstellen des Gleichgewichtes, Filtrieren und Abmessen, unter einem bestimmten Druck vorzunehmen, ergab zunächst größere Schwierigkeiten, denen die älteren Autoren aus dem Wege gingen dadurch, daß sie bei Atmosphärendruck arbeiteten. Für den Kohlendioxydüberdruck wurden 1,2 at gewählt, da dieser Druck dem in der Technik durchschnittlich angewandten Partialdruck des Kohlendioxyds recht nahe kommt.

Apparatur.

Die für die Ausführung der Arbeit in Frage kommende Apparatur mußte es ermöglichen, das Gleichgewicht bei konstanter Temperatur unter einem mehrere Stunden konstant zu haltenden Kohlendioxyddruck einzustellen und nach erfolgter Einstellung ein bestimmtes Volumen bodenkörperfrei zu pipettieren. Aus diesen beiden Forderungen ergaben sich unvorhergesehene Schwierigkeiten. Die Lösung zwecks Einstellung des Gleichgewichtes zu rühren, war des Druckes wegen ausgeschlossen. So wurde es versucht, das Gleichgewicht durch Schütteln eines druckfesten Gefäßes im Thermostaten einzustellen. Bei Atmosphärendruck zu pipettieren, war infolge der starken Zersetzlichkeit des Ammoniumbicarbonates oberhalb 15° C und der Veränderung der Lösung durch Entweichen gelösten Kohlendioxyds nicht möglich, also mußte auch das unter dem gleichen Kohlendioxyddruck geschehen wie das Einstellen. In der Literatur war über das Pipettieren unter Druck Brauchbares nicht zu finden. Nach mühevollen Versuchen wurde folgende Apparatur als geeignet gefunden.

Zur Einstellung des Gleichgewichtes diente ein ca. 500 cm³ fassendes, starkwandiges, zylindrisches Glasgefäß (*A*) (s. Fig. 1) von ca. 55 mm ϕ und 200 mm Länge, das in seinem unteren Teile 45 mm über dem Boden einen Glasansatz mit Öffnung (*B*) trug. Oben war es durch einen gut eingeschliffenen, mit doppelter Zuführung versehenen Glasstopfen (*C*) verschlossen, der mittels starker Gummiringe fest aufgepreßt wurde. An dem seitlichen Ansatz befand sich, durch ein mit einem Quetschhahn versehenes Stück Druckschlauch verbunden, die Doppelhahnpipette (*E*), deren unterer rechtwinklig gebogener Teil zwecks Filtration der Lösung mit einem Wattebausch versehen war (*F*). Pipette und Druckgefäß waren oben mittels Druckschlauch miteinander (*G*) und auch mit der Zuführung der Kohlendioxydbombe (*H*) verbunden. Außerdem befand sich am oberen Teile der Pipette ein längerer Druckschlauch (*I*), der es gestattete, nachdem die Verbindung zwischen Pipette und Druckgefäß mittels Quetschhahnes (*K*) unterbrochen war, den Druck in der Pipette langsam zu reduzieren. Diese Reduktion erfolgte anfangs durch ein Reduzierventil, später einfach durch einen Quetschhahn (*L*), der auf ein am Ende des Druckschlauches befindliches Stück gewöhnlichen Schlauches wirkte. Auch die zweite Zuführung im Stopfen des Druckgefäßes war mit Druckschlauch und Quetschhahn (*M*) versehen.

Ammoniumbicarbonathaltige Lösungen haben oberhalb 15° C schon einen merklichen Partialdruck an Ammoniak und Kohlendioxyd. Es mußte daher auf die Möglichkeit der Einstellung des Gleichgewichtes Lösung—Gasphase Rücksicht genommen werden. Ein Durchleiten von Kohlendioxyd durch die Lösung mußte tunlichst vermieden werden. Zu diesem Zwecke wurden die beiden Zuführungen zum Druckgefäß capillar ausgebildet, dadurch wurde trotz des auf der Lösung lastenden Kohlendioxyddruckes eine Einstellung des Ammo-

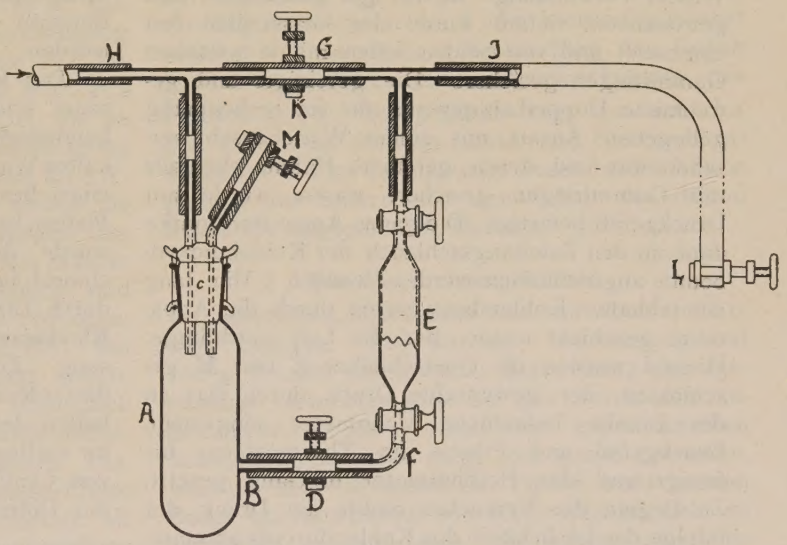

Fig. 1.

niak-, Kohlendioxyd- und Wasserdampfpartialdruckes in der nun weitgehend abgeschlossenen Gasphase gewährleistet. Fedotieff hat bei seinen bei 15° C ausgeführten Versuchen nach mehrstündigem Schütteln der Lösungen eine halbe Stunde lang einen Kohlendioxydstrom durch die Lösung geleitet. Dieses Verfahren kann jedoch nicht als zweckmäßig angesehen werden, da schon bei 15° C der Kohlendioxydstrom sich mit Ammoniak und Wasserdampf belädt und damit die Konzentration in Gasphase und Lösung ändert.

Das Kohlendioxyd wurde einer Bombe entnommen. Ein 3 at Druck anzeigendes Metallmanometer war wiederholt mit einem Präzisionsmetallmanometer der Firma Dreyer, Rosenkranz

und Droop, Hannover, geeicht worden und gestattete, den Druck auf ± 0,03 at konstant zu halten.

Druckgefäß und Pipette befanden sich in einem ca. 80 l fassenden rechteckigen Thermostaten, der unten durch einige Gasflämmchen beheizt werden konnte und dessen Temperatur mittels eines Quecksilberthermoregulators auf ± 0,1° C konstant gehalten wurde. Die Temperatur im Thermostaten wurde durch ein von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt geeichtes, fein geteiltes Quecksilberthermometer bestimmt, das $^1/_{10}$ Grade abzulesen gestattete. Befestigt war das Druckgefäß auf einem in den Thermostaten eingebauten Schlitten, der mittels Heißluftmotors hin und her bewegt werden konnte.

Ausführung der Versuche.

In das durch den Quetschhahn *D* verschlossene Druckgefäß wurden die fein zerriebenen und innig gemischten Salze gegeben und mit ca. 150 cm³ destilliertem Wasser versetzt. Dabei fand bei Anwendung von Ammoniumbicarbonat, falls die Zimmertemperatur über 15° C betrug, eisgekühltes Wasser Verwendung. In den gut gereinigten und getrockneten Schliff wurde der Glasstopfen fest eingesetzt und von beiden Seiten mit je 3 starken Gummiringen gesichert. Die gereinigte und getrocknete Doppelhahnpipette, die im rechtwinklig gebogenen Ansatz mit einem Wattebausch versehen war und deren geöffnete Hähne ebenfalls mit Gummiringen gesichert waren, wurde am Druckgefäß befestigt. Die ganze Apparatur konnte dann an den Zuleitungsschlauch der Kohlendioxydbombe angeschlossen werden, wonach 5 Min. lang ein lebhafter Kohlendioxydstrom durch die Apparatur geschickt wurde, der die Luft verdrängte. Hierauf wurden die Quetschhähne *K* und *M* geschlossen, der gewünschte Druck durch das an der Bombe befindliche Manometer eingestellt, Druckgefäß und Pipette im Thermostaten befestigt und der Heißluftmotor in Gang gesetzt. Zu Beginn des Versuches mußte der Druck, der infolge der Löslichkeit des Kohlendioxyds abnahm, von Zeit zu Zeit reguliert werden. Zwecks Einstellung des Gleichgewichtes wurden Lösungen mit 1 und 2 Salzen 4 Stunden lang, solche mit 3 Salzen 6 bis 7 Stunden geschüttelt, was zur Erreichung des Gleichgewichtes genügte.

Nach beendeter Einstellung wurde ohne Entfernung aus dem Thermostaten der Quetschhahn *D* geöffnet, der vorher die Verbindung zwischen Pipette und Druckgefäß versperrt hatte, Quetschhahn *K* geschlossen und durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes *L* langsam die Lösung unter Filtration durch die Watte in die Pipette gedrückt. Nach längerer Übung gelang es so, die Lösung vollständig klar und ohne jede Zersetzung bei kaum wahrnehmbarer Veränderung des Druckes am Manometer zu pipettieren. Die Hähne der Pipette wurden dann sofort fest verschlossen, und die Apparatur wurde, nach Entfernung aus dem Thermostaten, auseinandergenommen. Die beiden Ansätze der Pipette konnten dann, nachdem der Wattebausch entfernt war, gut mit destilliertem Wasser ausgespült werden, worauf der Inhalt der Pipette in einen 1000 cm³ Meßkolben gebracht wurde. Dabei war jedoch besondere Vorsicht nötig, weil durch die starke Zersetzlichkeit des Ammoniumbicarbonates leicht Ammoniakverluste hätten eintreten können. Es wurde daher der 1000 cm³ Meßkolben vorher fast bis zur Hälfte mit eiskaltem Wasser gefüllt. An die beiden Pipettenansätze wurden Gummischläuche gelegt, deren einer mit einem Trichter versehen war und zum Ausspülen der Pipette mit eiskaltem Wasser diente, und deren anderer die Lösung bis in das im Meßkolben befindliche Wasser leitete. Auf diese Weise gelang es, die Lösung ohne Ammoniakverlust in den Meßkolben zu überführen. Dieser wurde dann fast bis zur Marke und am nächsten Tage, wenn Lösung und Kolben Zimmertemperatur angenommen hatten, genau bis zur Marke aufgefüllt.

Die bei der Untersuchung Verwendung findenden Meßgefäße, also Doppelhahnpipette, Meßkolben, Büretten und Pipetten waren sämtlich geeicht worden.

Das Bicarbonat wurde mit $^1/_{10}$ normaler Salzsäure und Methylorange titriert, wobei bei Vorhandensein von Ammoniumbicarbonat wieder eiskaltes Wasser Verwendung fand. Durch Eindampfen eines bestimmten Volumens der Lösung in einer Platinschale, vorsichtiges Glühen und Wägen wurde die Gesamtmenge Natrium als Natriumchlorid bestimmt. Die Chloridbestimmung erfolgte durch Titration mit $^1/_{10}$ normalem Silbernitrat und Rhodanammonium in schwach salpetersaurer Lösung. Zur genauen Erkennung des Endpunktes dieser Reaktion ist größter Wert auf das Zusammenballen des Chlorsilberniederschlages zu legen, was im vorliegenden Falle durch Schütteln und Zugabe von 5 cm³ Äther geschah. Ammonium wurde aus der Differenz berechnet.

Die Methode der Darstellung.

Zur übersichtlichen Darstellung der Löslichkeit der Salze und ihrer gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung eignet sich nur eine graphische Methode. Die Darstellung ist hier nach der zuerst von Löwenherz[1]) angegebenen Methode ausgeführt worden. Diese Methode soll kurz skizziert werden.

Ein auf die Spitze gestelltes Oktaeder, dessen benachbarte Kanten Winkel von 60° und dessen gegenüberliegende solche von 90° einschließen, dient zur räumlichen Darstellung. Angenommen, es handle sich um das reziproke Salzpaar

$$AX + BY = AY + BX.$$

Auf den Kanten des Oktaeders (s. Fig. 2) werden

[1]) Ztschr. physikal. Chem. **13**, 459; **28**, 453.

von o angefangen die Löslichkeiten der reinen Salze in Molen aufgetragen, also z. B. die von AX in Oc. Die Seitenflächen stellen dann die Lösungen mit 2 gleichionigen Salzen dar, also z. B. cq die Löslichkeit von AX bei steigendem Gehalt an AY. Punkt q stellt die mit beiden Salzen gesättigte Lösung und qb die mit abnehmendem Gehalt von AX an AY gesättigte Lösung dar. Entsprechend liegen die Verhältnisse in den drei anderen Oktaederflächen.

In unserem Falle ist folgende Sättigung an Salzen möglich:

1. ein Salz im Bodenkörper,
2. zwei Salze im Bodenkörper,
3. drei Salze im Bodenkörper.

Alle 4 Salze können nur bei einer einzigen Temperatur zusammen existieren. Wir haben also im Diagramm 2 Punkte mit 3 Bodenkörpern, dargestellt durch P_1 und P_2. Wenn im vorliegenden Falle AX und BY das stabile Salzpaar unter den vorhandenen Bedingungen sein soll, so sind folgende Systeme existenzfähig:

1. AX, AY und BY,
2. AX, BX und BY.

P_1 stellt dann System 1. und P_2 System 2. dar.

Die Verbindungslinie P_1 mit p gibt die Sättigung an AY und BY an, die Verbindungslinie $P_1 q$ die an AX und AY, $P_2 r$ die an AX und BX, $P_2 s$ die an BX und BY und schließlich $P_1 P_2$ die an AX und BY. Die Flächen stellen dann die Sättigung an einem Salze dar, z. B. cqP_1P_2r Sättigung an AX.

Die Schnittkanten dieser 4 Flächen stellen die mit 2 Salzen zugleich gesättigten Lösungen dar, z. B. $P_2 r$ Sättigung an AX und BX. Die Schnittpunkte je dreier dieser 5 Linien schließlich sind die mit 3 Salzen gleichzeitig gesättigten Lösungen. Z. B. ist P_1 gesättigt an AX, AY und BY. Bei Annäherung an den Umwandlungspunkt nähern sich die Punkte P_1 und P_2, bis sie schließlich bei der Umwandlungstemperatur zusammenfallen.

Bei der Projektion dieses räumlichen Diagrammes auf die horizontale und vertikale Ebene ergibt sich die Aufgabe, die Oktaederkante als Hypotenuse eines rechtwinkligen, gleichschenkligen Dreiecks durch die Kathete darzustellen. Bezeichnet man die Hypotenuse mit a, so ist die Kathete b gleich $\frac{a}{\sqrt{2}}$. Die Horizontalprojektion stellt Mole: $\sqrt{2}$ dar, und zwar bezeichnet die Länge einer Quadratseite ein Mol: $\sqrt{2}$. Bei der Vertikalprojektion erhält man dann die Mole auf der Ammonchlorid- und Natriumbicarbonatachse, wenn man die Diagonale des Quadrates als Längeneinheit mit $\sqrt{2}$ multipliziert.

Die Technik der Horizontalprojektion wird nun in der Weise ausgeführt, daß man zunächst die Löslichkeit eines Salzes auf der Oktaederachse aufträgt und dann auf einer Parallelen zur anderen Oktaederachse die des zweiten gleichionigen Salzes.

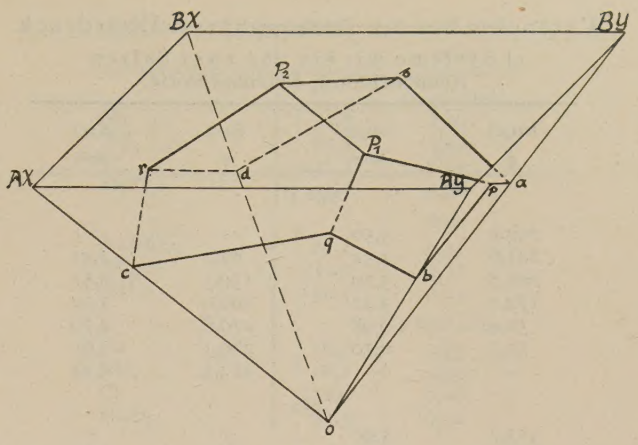

Fig. 2.

Der Schnittpunkt ergibt die Lage der betreffenden Lösung im Diagramm. Bei 3 Salzen wird erst auf einer Achse die Differenz der auf der gleichen Oktaederachse liegenden 2 Salze aufgetragen, dann auf einer Parallelen zur anderen Oktaederachse der Gehalt des dritten Salzes.

Die Vertikalprojektion erhält man, indem man auf den unter 45° C geneigten Oktaederkanten die Mole Ammoniumchlorid oder Natriumbicarbonat aufträgt und parallel zur Senkrechten den Gehalt des zweiten Salzes unter Berücksichtigung des Faktors $1 : \sqrt{2}$. Bei 3 Salzen trägt man zunächst den Gehalt an Ammonchlorid und Natriumbicarbonat auf und im Schnittpunkt dieser beiden Linien parallel zur Senkrechten den Gehalt des dritten Salzes im angegebenen Maßstab.

Die Versuchsergebnisse.

Sämtliche Löslichkeiten sind auf 1000 cm³ Lösung bezogen. Die für eine Umrechnung auf 100 g Wasser erforderliche Bestimmung des spezifischen Gewichtes wäre bei den durch den angewandten Druck vorhandenen experimentellen Schwierigkeiten sicher nicht sehr genau geworden, weil bei dem im Innern der Pipette herrschenden Druck ein Entweichen von Kohlendioxyd nicht zu vermeiden gewesen wäre. So wurden sämtliche Löslichkeiten auf 1000 cm³ Lösung bezogen. Die Löslichkeiten der einzelnen Salze wurden so nacheinander gemessen, dann die zweier gleichioniger Salze mit ein bzw. zwei Bodenkörpern, schließlich die mit 3 Salzen als Bodenkörper im Gleichgewicht befindlichen Lösungen und die das Natriumbicarbonat von den benachbarten Feldern des Ammonchlorids und Ammonbicarbonates abgrenzenden Lösungen, die bei 2 Salzen als Bodenkörper noch ein drittes in Lösung haben.

Diese Versuche wurden bei Temperaturen von 20, 30 und 40° C ausgeführt. Die ammoniumbicarbonathaltigen Lösungen hatten bei 40° C aber schon einen höheren Gesamtdruck als 2,2 at, so daß auf deren Messung bei dieser Temperatur verzichtet werden mußte.

Versuche bei 1,2 Atmosphären Überdruck.

a) Systeme mit ein und zwei Salzen.

Ammonchlorid, Natriumchlorid.

NH_4Cl g	NH_4Cl Mole	NaCl g	NaCl Mole
	20° C.		
294,2	5,50	—	—
241,6	4,52	82,3	1,41
202,8	3,79	150,5	2,57
172,1	3,22	206,0	3,52
52,4	0,98	279,8	4,79
37,5	0,70	289,3	4,95
—	—	312,3	5,34
	30°.		
315,7	5,90	—	—
291,5	5,45	36,2	0,62
236,1	4,41	127,3	2,18
199,9	3,74	191,7	3,28
116,5	2,18	243,1	4,16
63,6	1,19	274,5	4,70
—	—	314,4	5,37
	40° C.		
337,8	6,31	—	—
307,2	5,74	44,5	0,76
263,3	4,92	115,7	1,98
228,2	4,27	177,1	3,03
77,2	1,44	268,7	4,60
—	—	316,0	5,40

Natriumchlorid, Natriumbicarbonat.

NaCl g	NaCl Mole	$NaHCO_3$ g	$NaHCO_3$ Mole
	20° C.		
312,3	5,34	—	—
310,9	5,32	9,92	0,12
143,0	2,45	33,3	0,40
45,5	0,78	61,7	0,73
—	—	90,8	1,06
	30° C.		
314,4	5,37	—	—
311,3	5,33	12,6	0,15
103,2	1,77	47,3	0,56
34,1	0,58	80,0	0,95
—	—	104,2	1,24
	40° C.		
316,0	5,40	—	—
311,9	5,34	15,6	0,19
178,6	3,06	35,6	0,42
98,5	1,68	56,9	0,68
—	—	119,6	1,42

Natriumbicarbonat, Ammoniumbicarbonat.

$NaHCO_3$ g	$NaHCO_3$ Mole	NH_4HCO_3 g	NH_4HCO_3 Mole
	20° C.		
90,8	1,06	—	—
68,9	0,82	89,4	1,13
55,4	0,66	171,0	2,16
—	—	183,2	2,32
	30°-C.		
104,2	1,24	—	—
88,1	1,05	64,0	0,81
64,2	0,76	200,3	2,53
60,7	0,72	228,6	2,89
—	—	241,4	3,05

Ammoniumchlorid, Ammoniumbicarbonat.

NH_4Cl g	NH_4Cl Mole	NH_4HCO_3 g	NH_4HCO_3 Mole
	20° C.		
294,2	5,50	—	—
288,8	5,40	15,7	0,20
276,1	5,16	55,9	0,71
167,2	3,13	83,8	1,06
93,3	1,74	117,9	1,49
—	—	183,2	2,32
	30° C.		
315,7	5,90	—	—
299,2	5,59	52,8	0,67
290,1	5,42	85,0	1,07
260,1	4,86	91,4	1,16
210,6	3,94	107,4	1,36
163,3	3,06	125,2	1,58
74,5	1,39	177,2	2,24
24,2	0,45	216,9	2,74
—	—	241,4	3,05

b) Systeme mit Sättigung an drei Salzen.

Bodenkörper: $NaHCO_3$, NH_4Cl, NH_4HCO_3.

	g	Mole
	20° C.	
NaCl	17,5	0,30
$NaHCO_3$ . . .	66,8	0,80
NH_4Cl	273,9	5,12
		g-Äquivalente
Na	25,3	1,10
NH_4	92,4	5,12
Cl	192,2	5,42
HCO_3	48,8	0,80
	30° C.	
		Mole
$NaHCO_3$ . . .	80,7	0,96
NH_4Cl	301,5	5,64
NH_4HCO_3 . . .	15,8	0,20
		g-Äquivalente
Na	22,1	0,96
NH_4	105,4	5,84
Cl	200,0	5,64
HCO_3	70,8	1,16

Bodenkörper: $NaHCO_3$, NH_4Cl, NaCl.

	g	Mole
	20° C.	
$NaHCO_3$ . . .	14,2	0,17
NH_4Cl	169,0	3,16
NaCl	206,6	3,53
		g-Äquivalente
Na	85,1	3,70
NH_4	57,0	3,16
Cl	237,2	6,69
HCO_3	10,4	0,17
	30° C.	
		Mole
$NaHCO_3$ . . .	19,3	0,23
NH_4Cl	193,1	3,61
NaCl	192,3	3,29
		g-Äquivalente
Na	81,0	3,52
NH_4	65,1	3,61
Cl	244,7	6,90
HCO_3	14,0	0,23

	g	Mole
	40° C.	
		Mole
$NaHCO_3$	27,7	0,33
NH_4Cl	218,8	4,09
NaCl	178,7	3,06
		g-Äquivalente
Na	78,0	3,39
NH_4	73,8	4,09
Cl	253,5	7,15
HCO_3	20,1	0,33

c) Systeme mit Sättigung an zwei Salzen neben einem dritten gelösten Salze.
Bodenkörper: $NaHCO_3$, NH_4Cl.

	g	Mole
	20° C	
$NaHCO_3$	21,8	0,26
NH_4Cl	213,5	3,99
NaCl	125,7	2,15
		g-Äquivalente
Na	55,4	2,41
NH_4	72,0	3,99
Cl	217,7	6,14
HCO_3	15,9	0,26
		Mole
$NaHCO_3$	25,2	0,30
NH_4Cl	220,4	4,12
NaCl	112,2	1,92
		g-Äquivalente
Na	51,1	2,22
NH_4	74,3	4,12
Cl	214,8	6,06
HCO_3	18,3	0,30
		Mole
$NaHCO_3$	29,4	0,35
NH_4Cl	230,3	4,30
NaCl	93,5	1,60
		g-Äquivalente
Na	44,9	1,95
NH_4	77,6	4,30
Cl	209,9	5,92
HCO_3	21,6	0,35
	30° C	
		Mole
$NaHCO_3$	49,6	0,59
NH_4Cl	271,2	5,07
NaCl	60,8	1,04
		g-Äquivalente
Na	37,5	1,63
NH_4	91,4	5,07
Cl	216,6	6,11
HCO_3	35,7	0,59
		Mole
$NaHCO_3$	31,1	0,37
NH_4Cl	243,4	4,55
NaCl	110,5	1,89
		g-Äquivalente
Na	52,0	2,26
NH_4	82,1	4,55
Cl	228,5	6,44
HCO_3	22,5	0,37
		Mole
$NaHCO_3$	30,4	0,36
NH_4Cl	241,8	4,52
NaCl	112,8	1,93

	g	Mole
		g-Äquivalente
Na	52,7	2,29
NH_4	81,5	4,52
Cl	228,7	6,45
HCO_3	22,0	0,36
		Mole
$NaHCO_3$	27,1	0,32
NH_4Cl	231,7	4,33
NaCl	130,4	2,23
		g-Äquivalente
Na	58,7	2,55
NH_4	78,1	4,33
Cl	232,6	6,56
HCO_3	19,5	0,32

Bodenkörper: $NaHCO_3$, NH_4HCO_3.

	g	Mole
	20° C	
$NaHCO_3$	68,1	0,81
NH_4HCO_3	67,2	0,85
NH_4Cl	109,1	2,04
		g-Äquivalente
Na	18,6	0,81
NH_4	52,1	2,89
Cl	72,3	2,04
HCO_3	101,6	1,66
		Mole
$NaHCO_3$	68,9	0,82
NH_4HCO_3	68,8	0,87
NH_4Cl	106,5	1,99
		g-Äquivalente
Na	18,9	0,82
NH_4	51,6	2,86
Cl	70,5	1,99
HCO_3	103,1	1,69
		Mole
$NaHCO_3$	62,2	0,74
NH_4HCO_3	94,1	1,19
NH_4Cl	74,4	1,39
		g-Äquivalente
Na	17,0	0,74
NH_4	46,5	2,58
Cl	49,3	1,39
HCO_3	117,7	1,93
	30° C	
		Mole
$NaHCO_3$	68,9	0,82
NH_4HCO_3	127,3	1,61
NH_4Cl	95,8	1,79
		g-Äquivalente
Na	18,9	0,82
NH_4	61,3	3,40
Cl	63,4	1,79
HCO_3	148,1	2,43
		Mole
$NaHCO_3$	66,4	0,79
NH_4HCO_3	136,0	1,72
NH_4Cl	85,6	1,60
		g-Äquivalente
Na	18,2	0,79
NH_4	62,7	3,32
Cl	56,6	1,60
HCO_3	153,3	2,51

	g	Mole
		Mole
$NaHCO_3$ . . .	65,5	0,78
NH_4HCO_3 . . .	148,6	1,88
NH_4Cl	71,2	1,33
		g-Äquivalente
Na	17,9	0,78
NH_4	57,9	3,21
Cl	47,3	1,33
HCO_3	162,3	2,66
		Mole
$NaHCO_3$ . . .	64,7	0,77
NH_4HCO_3 . . .	157,3	1,99
NH_4Cl	63,7	1,19
		g-Äquivalente
Na	17,7	0,77
NH_4	57,4	3,18
Cl	41,9	1,19
HCO_3	168,8	2,76

Systeme bei 2,5 at Überdruck.

Um den Einfluß des Druckes auf das Gleichgewicht und damit auf die Veränderung der Ausbeuten zu verfolgen, wurden die mit 3 Salzen gesättigten Lösungen noch unter einem Überdruck von 2,5 at Kohlendioxyd gemessen.

Bodenkörper: $NaHCO_3$, NH_4Cl, NH_4HCO_3.

	g	Mole
	20° C	
$NaHCO_3$ . . .	63,0	0,75
NH_4Cl	268,6	5,02
NaCl	18,7	0,32
		g-Äquivalente
Na	24,6	1,07
NH_4	90,6	5,02
Cl	189,2	5,34
HCO_3	45,7	0,75
	30° C	
		Mole
$NaHCO_3$ . . .	83,2	0,99
NH_4Cl	302,8	5,66
NaCl	7,1	0,09
		g-Äquivalente
Na	22,8	0,99
NH_4	103,7	5,75
Cl	200,6	5,66
HCO_3	65,9	1,08

Bodenkörper: $NaHCO_3$, NH_4Cl, NaCl.

	g	Mole
	20° C	
$NaHCO_3$ . . .	12,6	0,15
NH_4Cl	32,1	0,60
NaCl	196,4	3,36
		g-Äquivalente
Na	80,7	3,51
NH_4	10,8	0,60
Cl	140,5	3,96
HCO_3	9,2	0,15

	g	Mole
	30° C	
		Mole
$NaHCO_3$ . . .	19,3	0,23
NH_4Cl	55,2	1,03
NaCl	181,2	3,10
		g-Äquivalente
Na	76,6	3,33
NH_4	18,6	1,03
Cl	146,3	4,13
HCO_3	14,0	0,23
	40° C	
		Mole
$NaHCO_3$ . . .	25,2	0,30
NH_4Cl	78,1	1,46
NaCl	164,9	2,82
		g-Äquivalente
Na	71,8	3,12
NH_4	26,3	1,46
Cl	151,8	4,28
HCO_3	18,3	0,30

Außer diesen vorstehend verzeichneten Messungen wurde versucht, die ammoniumbicarbonathaltigen Lösungen auch bei 40° C zu messen. Zu diesem Zwecke ist eine ganze Reihe von Versuchen angestellt worden. Dabei stellte sich aber heraus, daß diese Lösungen unter dem angewandten Druck sich schon in merklicher Zersetzung befinden, weshalb auf Mitteilung dieser Versuchsergebnisse verzichtet worden ist. Nur nachstehende 3 Lösungen, die sich den bei 20 und 30° C gemessenen Lösungen gut anfügen, sollen hier mitgeteilt werden. In die Diagramme sind diese bei 40° C gefundenen Werte nicht aufgenommen worden, um deren Wert nicht durch Unsicherheiten zu mindern.

1,2 at Kohlendioxyd-Überdruck 40° C.

NH_4HCO_3	344,9 g 4,36 Mole		
NH_4HCO_3 g	NH_4HCO_3 Mole	$NaHCO_3$ g	$NaHCO_3$ Mole
318,8	4,03	65,6	0,78

NH_4HCO_3 g	NH_4HCO_3 Mole	NH_4Cl g	NH_4Cl Mole
116,9	1,48	304,8	5,70

Die erste Lösung ist nur an Ammoniumbicarbonat gesättigt, die zweite an Ammoniumbicarbonat und Natriumbicarbonat, und die dritte an Ammoniumbicarbonat und Ammonchlorid.

An diese Versuche wurde zur Kontrolle der Meßgenauigkeit eine Fehlerrechnung angeschlossen: Fedotieff[1]) sagt in seiner Arbeit: „Ich halte es nicht für unmöglich, Bestimmungen auch bei 30° C durchzuführen; es sind sogar damit keine großen experimentellen Schwierigkeiten verbunden. Natürlich würden diese Bestimmungen nicht genau genug

[1]) Ztschr. angew. Chem. **17**, 1653 (1904).

sein.“ Seine Behauptung über die Schwierigkeit derartiger Versuche soll nicht ganz unwidersprochen bleiben; sind die Schwierigkeiten auch nicht unüberwindlich, so erfordert ihre Beseitigung doch einige Erfahrung. Daß solche Versuche bei 30° unter Atmosphärendruck nicht genau genug sein können, zeigen die Versuche von Le Chatelier und Toporescu[1]), die mit 3 bis 5 % Fehler arbeiteten. Zur Ermittlung der eigenen Meßgenauigkeit wurde das am schwersten zu messende Salz, das Ammoniumbicarbonat, gewählt und zwar bei 30° C. Damit wurden 7 Versuche angestellt, deren Werte in Molen pro Liter in der mit Fehlerrechnung bezeichneten Tabelle unter m verzeichnet sind. M ist der Mittelwert, f der Fehler der Einzelmessung, $f^2 \cdot 10^{-6}$ die Summe der Fehlerquadrate, f_m der mittlere Fehler der Einzelmessung, F_m der mittlere Fehler des Mittelwertes, f_w der wahrscheinliche Fehler der Einzelmessung und F_w der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes. Wie die 7 Versuche zeigen, übersteigt der Fehler bei den am meisten differierenden Werten (3,040 und 3,075) nur wenig 1 %, ein für Löslichkeiten recht guter Wert, wenn man noch die Schwierigkeit der Bestimmung für Ammoniumbicarbonat in Betracht zieht. Kremann[2]) sagt: „Im allgemeinen ist eine Löslichkeitsbestimmung recht genau, wenn sie nur um 1 % vom wahren Wert abweicht.“ Natürlich konnten nicht alle Löslichkeiten mit derartiger Genauigkeit bestimmt werden, wie im vorliegenden einzelnen Falle. Doch zeigen diese Versuche, daß die Fehler in den Löslichkeiten der übrigen wesentlich leichter meßbaren Salze sicher 1 % nicht übersteigen und daß somit den Löslichkeitsbestimmungen eine ausreichende Genauigkeit zukommt.

Fehlerrechnung.

Löslichkeit von Ammoniumbicarbonat in Molen auf 1000 cm³ Lösung bezogen bei 30° C und einem Kohlendioxydüberdruck von 1,2 at.

Nr.	m	M	f	$f^2 \cdot 10^6$	f_m	F_m	f_w	F_w
1	3,064	—	+ 0,010	100				
2	3,075	—	+ 0,021	441				
3	3,051	—	− 0,003	9				
4	3,058	$\frac{21,380}{7}$ =	+ 0,004	16	$\sqrt{\frac{940 \cdot 10^{-6}}{6}} = 12,5 \cdot 10^{-3}$	$\sqrt{\frac{940 \cdot 10^{-6}}{7 \cdot 6}} = 4,7 \cdot 10^{-3}$	$\frac{2}{3} \cdot 12,5 \cdot 10^{-3} = 8,3 \cdot 10^{-3}$	$\frac{2}{3} \cdot 4,7 \cdot 10^{-3} = 3,1 \cdot 10^{-3}$
5	3,040	3,054	− 0,014	196				
6	3,051	—	− 0,003	9				
7	3,041	—	− 0,013	169				
		21,380		$\Sigma f^2 \cdot 10^6 = 940$				

$E_m = 3,054 \pm 0,0047$.
$E_w = 3,054 \pm 0,0031$.

[1]) Compt. rend. **174**, 836 (1922).
[2]) Landolt-Börnstein-Roth, Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Aufl., Bd. I, S. 633.

Graphische Darstellung der Versuchsergebnisse.

Die aus den angeführten Versuchsergebnissen konstruierten Diagramme sind im folgenden mit *I* bis *V* bezeichnet. *Ia* stellt die Horizontalprojektion

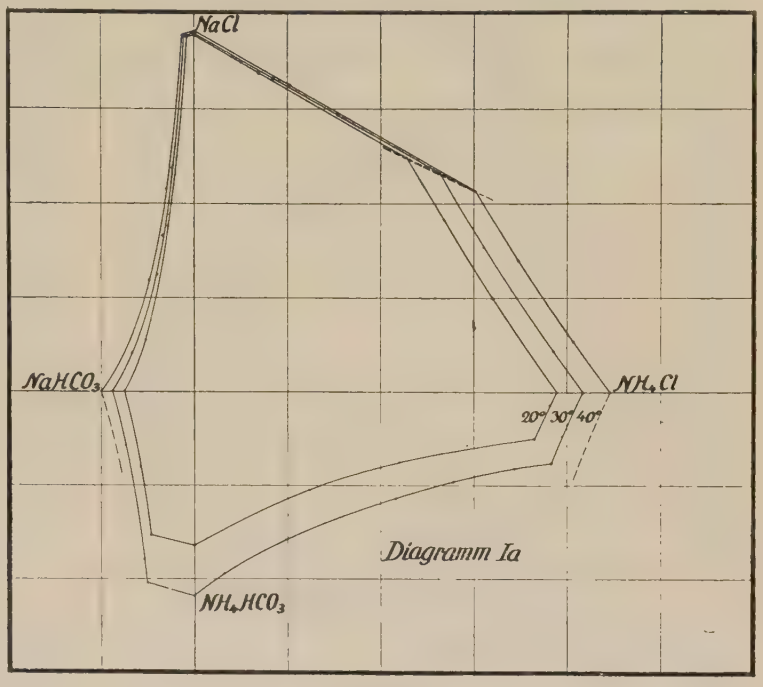

Diagramm Ia.

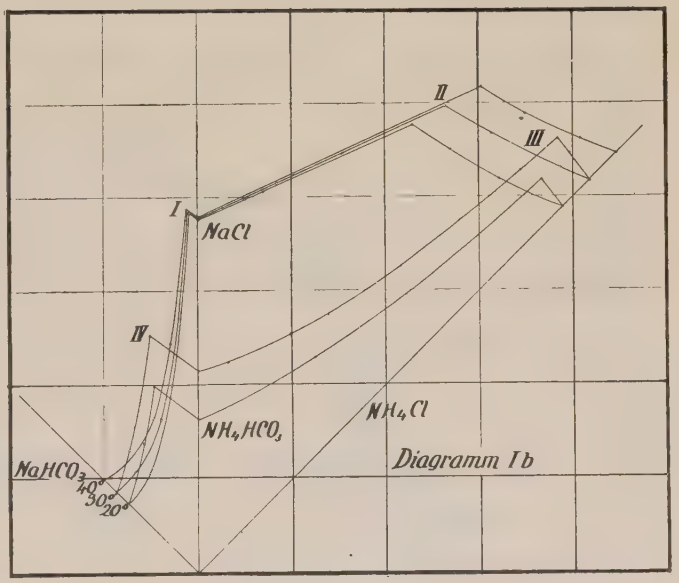

Diagramm Ib.

der mit ein und zwei Salzen gesättigten Lösungen dar, *Ib* dazu die Vertikalprojektion. *IIa* und *IIb* stellen das ganze System einschließlich der Dreisalzlösungen dar, *IIIa* und *IIIb* dasselbe für 20° C, *IVa* und *IVb* für 30° C und *V* veranschaulicht die Veränderung der mit 3 Salzen gesättigten Lösungen

bei Erhöhung des Kohlendioxydüberdruckes von 1,2 auf 2,5 at.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, daß von den 4 einzelnen Salzen Ammoniumchlorid bei 20° und 30° C die größte Löslichkeit hat. Dann folgender Reihe nach Natriumchlorid, Ammoniumbicarbonat und Natriumbicarbonat. Die Löslichkeit jedes einzelnen Salzes wird durch die Gegenwart eines zweiten gleichionigen beeinflußt, und zwar findet in solchem Falle, sofern keine Doppel- oder Komplexsalzbildung erfolgt, ein Sinken der Löslichkeit statt. Die Löslichkeitskurve zeigt also die Zusammensetzung einer mit einem Salz im Bodenkörper im Gleichgewicht befindlichen Lösung an, die außer ihrem Bodenkörpersalz noch ein zweites in Lösung hat. In dem Punkt, in dem dieses zweite Salz auch im Bodenkörper erscheint, macht die Kurve einen Knick (in den Diagrammen die Punkte *I, II, III, IV*). Es stellt danach *I* die mit Natriumchlorid und Natriumbicarbonat, *II* die mit Natriumchlorid und Ammonchlorid, *III* die mit Ammonchlorid und Ammoniumbicarbonat und *IV* die mit Ammoniumbicarbonat und Natriumbicarbonat gleichzeitig gesättigte Lösung dar. Dabei wird die Lage von Punkt *I* im wesentlichen durch die Löslichkeit des Natriumchlorids, die von *III* durch die des Ammonchlorids und die von *IV* durch die des Ammoniumbicarbonates bestimmt. *II* liegt bei niederen Temperaturen auf der Natriumchloridseite und verschiebt sich bei höheren zur Ammonchloridseite.

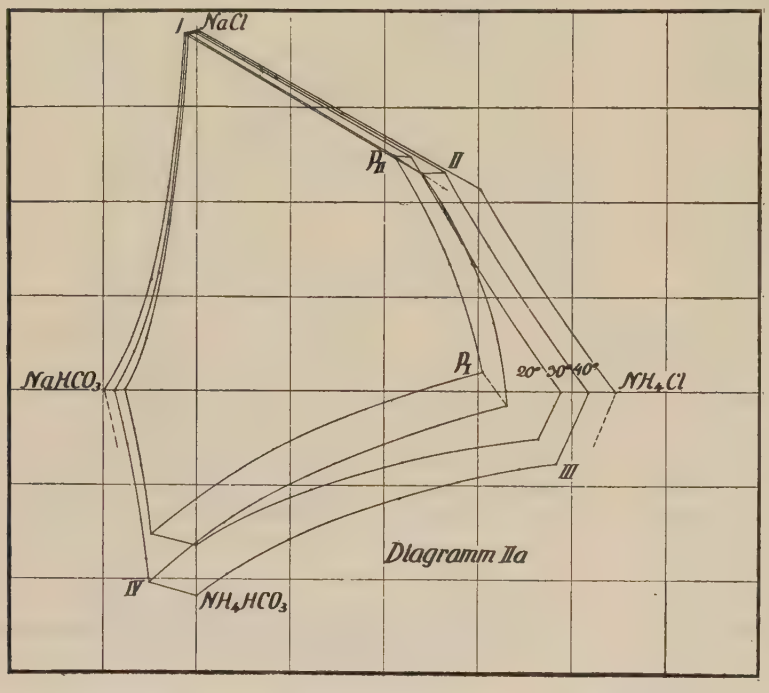

Diagramm II a.

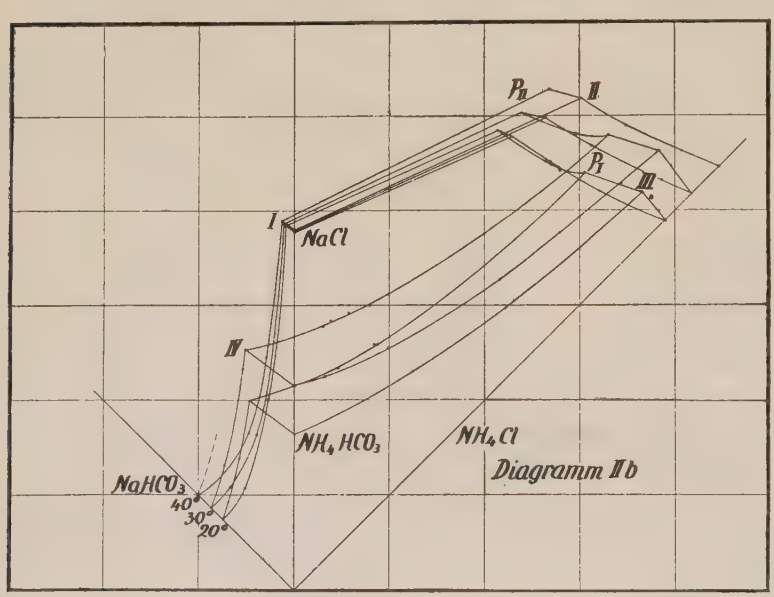

Diagramm II b.

Für die Sättigung mit 3 Salzen gilt folgende Überlegung[1]). Als mögliche Kombinationen kommen in Betracht:

$NaCl$,	NH_4HCO_3,	NH_4Cl (*I*),
$NaCl$,	NH_4HCO_3,	$NaHCO_3$ (*II*),
Na_4HCO_3,	NH_4Cl,	$NaCl$ (*III*),
$NaHCO_3$,	NH_4Cl,	NH_4HCO_3 (*IV*).

Die gleichzeitige Existenz aller 4 Salze ist nur bei einer einzigen Temperatur möglich (nonvariantes Gleichgewicht, 4 Komponenten in 6 Phasen). Sollen diese 4 Salze im festen Zustand miteinander im stabilen Gleichgewicht sein, so muß das auch in Lösung der Fall sein. Bezeichnet man die Konzentration mit C, so gilt für das nonvariante Gleichgewicht:

$$C_{NaCl} \cdot C_{NH_4HCO_3} = C_{NaHCO_3} \cdot C_{NH_4Cl}.$$

Für 20° C gilt nun unter Berücksichtigung der Löslichkeiten der einzelnen Salze:

$$C_{NaCl} \cdot C_{NH_4HCO_3} = 12{,}5$$

und

$$C_{NaHCO_3} \cdot C_{NH_4Cl} = 5{,}8,$$

[1]) van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. 1900, I., 165.

für 30° C

$$C_{NaCl} \cdot C_{NH_4HCO_3} = 16{,}4$$

und

$$C_{NaHCO_3} \cdot C_{NH_4Cl} = 7{,}3\,,$$

d. h. sowohl bei 20 wie auch bei 30° C ist das Konzentrationsprodukt von Natriumbicarbonat und Ammonchlorid kleiner als das von Natriumchlorid und Ammoniumbicarbonat. Dieses wird sich in das erstere, das stabile Salzpaar, umwandeln.

Es lassen sich also folgende Systeme realisieren:

I. $NaHCO_3$, NH_4Cl und NH_4HCO_3,
II. $NaHCO_3$, NH_4Cl und $NaCl$.

Diese Systeme sind in den Diagrammen mit P_I und P_{II} bezeichnet. Betrachtet man die Verschiebung von P_{II} mit der Temperatur, so zeigt sich, daß seine Bewegung ganz durch die der Lösung *II* beherrscht wird. Ebenso wird die Verschiebung der Lösung P_I durch die der Lösung *III* bestimmt. Zwischen den beiden Lösungen $P_{I\,20°}$ und $P_{II\,20°}$ besteht ein prinzipieller Unterschied. Die Lösung P_{II} ist durch Auflösen von Natriumbicarbonat, Ammonchlorid und Natriumchlorid hergestellt worden und zeigt diese Salze in der Lösung. Dagegen hat Lösung P_I, die im Bodenkörper Natriumbicarbonat, Ammonchlorid und Ammoniumbicarbonat hat, in Lösung Natriumbicarbonat, Ammoniumchlorid und Natriumchlorid. Auf den prinzipiellen Unterschied zwischen Lösungen, die die gleichen Bestandteile auch im Bodenkörper haben und solchen, deren Bodenkörper anders zusammengesetzt ist, hat zuerst Meyerhoffer[1]) aufmerksam gemacht. Er bezeichnet eine Lösung der ersten Art als kongruent gesättigt, eine der zweiten Art als inkongruent gesättigt. Über den Begriff der kongruent und inkongruent gesättigten Lösung äußert er sich selbst folgendermaßen: „Unter einer kongruent gesättigten Lösung versteht man eine solche, bei der die Bodenkörper während der isothermen Einengung gleichmäßig bis zum völligen Eintrocknen der Lösung zunehmen. Umgekehrt läßt sie sich stets aus den Bodenkörpern mittels Wasserzusatzes herstellen. Eine inkongruent gesättigte Lösung zeigt beim Einengen Verschwinden von mindestens einem Bodenkörper, sie kann niemals durch bloßes Auflösen der Bodenkörper im Wasser erhalten werden, vielmehr ist dazu stets der Zusatz anderer Stoffe nötig."

Zur Entscheidung darüber, ob eine Lösung kongruent oder inkongruent gesättigt ist, stellt man die Zusammensetzung der Lösung am besten in Form einer Ungleichung dar. Für 20° C gilt dann bei Lösung P_{II}:

$$Cl > Na > NH_4 > HCO_3\,,$$

und bei Lösung P_I:

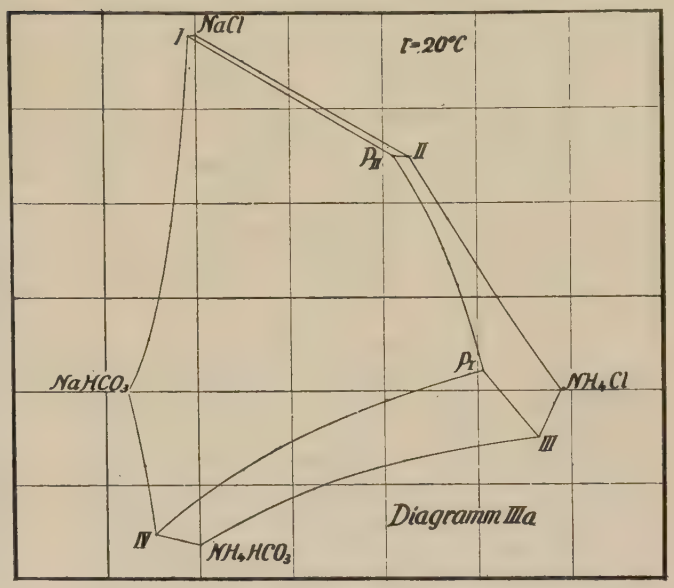

Diagramm IIIa.

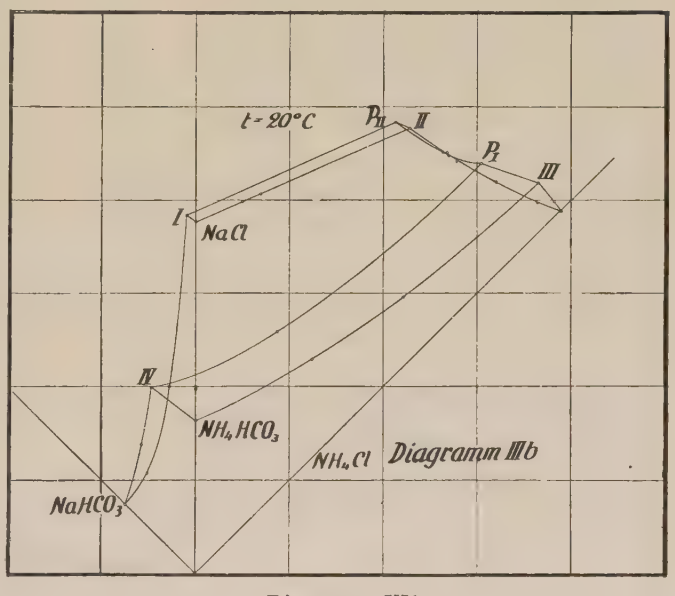

Diagramm IIIb.

$$Cl > NH_4 > Na > HCO_3\,,$$

für 30° C bei Lösung P_{II}:

$$Cl > NH_4 > Na > HCO_3$$

und bei Lösung P_I:

$$NH_4 > Cl > HCO_3 > Na\,.$$

Eine Lösung ist nun kongruent gesättigt, wenn das größte Glied einer solchen Ungleichung zweimal im Bodenkörper vertreten ist. Danach ist also $P_{II\,20°}$ kongruent gesättigt, $P_{I\,20°}$ inkongruent

[1]) Ber. d. dtsch. Chem. Gesellsch. **30**, 1804 (1897).

gesättigt. $P_{II\,30°}$ ist ebenfalls inkongruent gesättigt, $P_{I\,30°}$ enthält dagegen jetzt statt Natriumchlorid Ammoniumbicarbonat in Lösung, liegt jenseits der Ammonchloridachse und ist damit kongruent gesättigt.

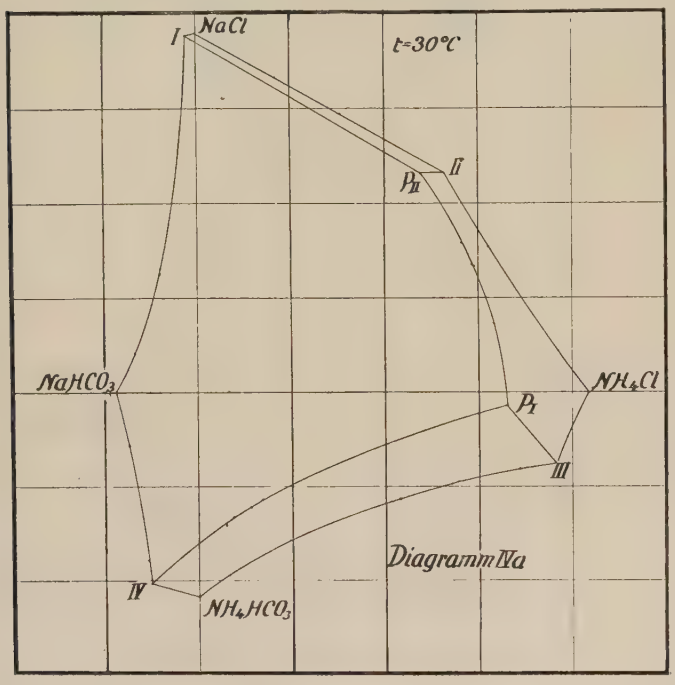

Diagramm IVa.

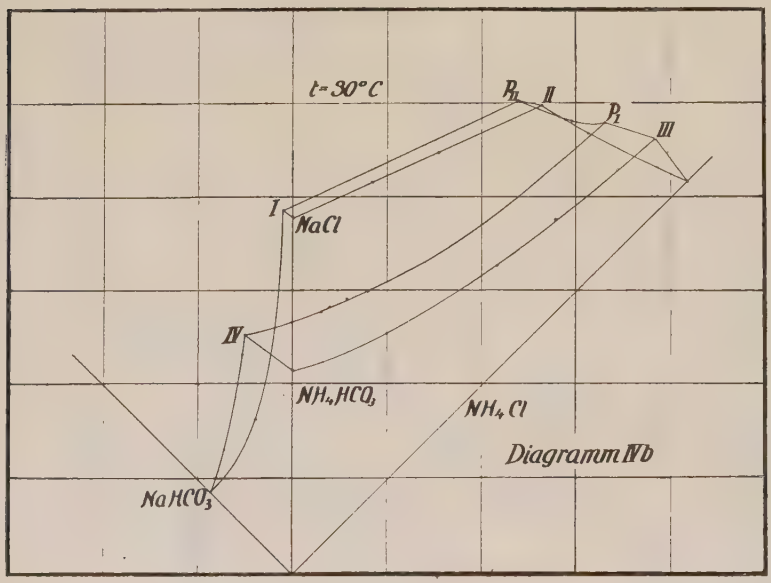

Diagramm IVb.

P_I ist also von 20 bis 30° C aus dem Gebiet der kongruent gesättigten Lösung in das der inkongruent gesättigten gewandert und hat bei dieser Wanderung die Ammonchloridachse geschnitten. Für diesen Schnittpunkt ergibt sich eine Temperatur von 25,9° C. Fedotieff, der die Lage von P_I für 30° extrapoliert hat, findet sie noch oberhalb der Ammonchloridachse, die Lösung ist also inkongruent gesättigt. Nach ihm schneidet P_I erst bei 32° C die Ammonchloridachse. Die von Fedotieff mit 32° C angegebene Temperatur ist also für das unter dem bezeichneten Kohlendioxyddruck aufgenommene Diagramm zu hoch. Von Wichtigkeit ist dieser Schnittpunkt insofern, als für ihn die Beziehung gilt

$$Na = HCO_3 \quad \text{und} \quad NH_4 = Cl,$$

d. h. in diesem Punkte enthält die Lösung ausschließlich Natriumbicarbonat und Ammonchlorid.

Die weiteren Versuche haben den Verlauf der die Punkte P_I und P_{II} verbindenden Kurve näher bestimmt. Diese Kurve stellt Lösungen dar, die im Bodenkörper Natriumbicarbonat und Ammoniumchlorid haben, in Lösung außerdem wechselnde Mengen an Natriumchlorid. Dabei sinkt der Natriumchloridgehalt dieser Lösungen bei 20° C von P_{II} bis zu P_I, bei 30° C ist im Schnittpunkt mit der Ammonchloridachse wiederum nur Natriumbicarbonat und Ammoniumchlorid in der Lösung vorhanden. Jenseits der Ammonchloridachse erscheint Ammoniumbicarbonat, bis letzteres im Punkte P_I auch im Bodenkörper auftritt. Auch der Verlauf der Kurve P_I *IV*, die Lösungen mit Natriumbicarbonat und Ammonbicarbonat im Bodenkörper und dazu wechselnde Mengen an Ammonchlorid darstellt, ist durch Versuche belegt worden. Ihr Verlauf wird im wesentlichen durch die Ammonbicarbonatkurve, die bei wechselnden Gehalten an Ammonchlorid in Lösung Ammoniumbicarbonat als Bodenkörper hat, bestimmt. Bei 20° C schneidet diese Kurve in ihrem Laufe die Ammonchloridachse.

Die Verbindungslinie P_{II} *I* bezeichnet die Lösungen, deren Bodenkörper aus Natriumchlorid und Natriumbicarbonat besteht und die außerdem Ammonchlorid gelöst enthalten. Ihr Verlauf hat für den Ammoniaksodaprozeß wenig Interesse und ist darum nicht weiter verfolgt worden.

Verbindet man P_{II} mit *II*, so haben wir hier die Lösungen vor uns, die im Bodenkörper Ammonchlorid und Natriumchlorid, außerdem in Lösung Natriumbicarbonat enthalten. Die Verbindungslinie von P_I *III* schließlich stellt die an Ammonchlorid und Ammoniumbicarbonat gleichzeitig gesättigten Lösungen dar, die bei 30° C außerdem Natriumbicarbonat enthalten. Bei 20° C schneidet diese Kurve die Ammonchloridachse; zwischen dem

Schnittpunkt und P_I wird Natriumchlorid gelöst sein, darüber hinaus Natriumbicarbonat.

Durch diese Kurven wird das ganze Diagramm in eine Anzahl Felder zerlegt, diese Felder stellen Lösungen dar, die an einem Salze gesättigt sind. Das uns besonders interessierende Feld $IP_{II}\,P_I\,IV$ bezeichnet sämtliche an Natriumbicarbonat gesättigten Lösungen, das durch $IP_{II}\,II$ begrenzte die an Natriumchlorid gesättigten. Im Felde $P_{II}\,P_I\,III\,II$ ist Sättigung an Ammonchlorid und in $P_I\,III\,IV$ an Ammoniumbicarbonat vorhanden. Begrenzt werden diese Felder im Inneren des Diagrammes durch Kurven, die Lösungen mit Sättigung an zwei Salzen darstellen. IP_{II} ist an Natriumbicarbonat und Natriumchlorid, $P_{II}\,P_I$ an Natriumbicarbonat und Ammonchlorid, $P_I\,IV$ an Natriumbicarbonat und Ammoniumbicarbonat, $P_{II}\,II$ an Natriumchlorid und Ammoniumchlorid und $P_I\,III$ an Ammoniumbicarbonat und Natriumbicarbonat gesättigt.

Die Schnittpunkte je dreier dieser Kurven stellen die an 3 Salzen gesättigten Lösungen dar. Also P_{II} Sättigung an Natriumbicarbonat, Ammonchlorid und Natriumchlorid und P_I an Natriumbicarbonat, Ammonchlorid und Ammoniumbicarbonat. Dabei ist, wie schon diskutiert wurde, bei 20° C statt Ammoniumbicarbonat Natriumchlorid in Lösung (inkongruent gesättigte Lösung).

Unterzieht man diese Systeme einer Betrachtung durch die Phasenregel, so ergibt sich folgendes: Bei 3 Salzen im Bodenkörper sind 4 Komponenten in 5 Phasen vorhanden. Es handelt sich also um ein univariantes, d. h. vollständiges Gleichgewicht. Sofern ein Freiheitsgrad festgelegt ist, das kann Temperatur, Dampfdruck oder Konzentration sein, ist das Gleichgewicht vollständig bestimmt. Für die Systeme mit 2 Komponenten ergibt sich, daß man es auch hier mit 4 Komponenten zu tun hat, die allerdings nur in 4 Phasen auftreten. Damit ist das Gleichgewicht divariant, also unvollständig. Schließlich sind noch die unter dem höheren Kohlendioxyddruck von 2,5 at ausgeführten Versuche zu diskutieren.

Es wurden die Lösungen P_{II} und P_I unter diesem Druck untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Lage der Lösung P_{II} durch die Änderung des Kohlendioxyddruckes stark beeinflußt wird. P_{II} ist unter dem höheren Druck nach der Natriumchloridachse gewandert (s. Diagramm *V*). Wesentlich geringer ist der Einfluß auf Lösung P_I; bei 20° C sowohl als auch bei 30° C hat sich P_I der Ammoniumchloridachse genähert, was seinen Grund in der sprunghaften Änderung der Zusammensetzung der Lösung auf der Ammonchloridachse hat. Die Verbindungslinie von $P_{I_{20°}}$ und $P_{I_{30°}}$ schneidet die Ammonchloridachse bei 27,8° C, wogegen dieser Schnittpunkt bei dem niedrigeren Kohlendioxyddruck bei 25,9° C lag.

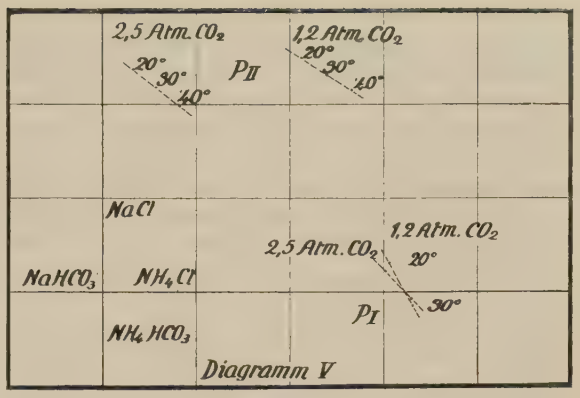

Diagramm V.

Die Ausbeuten.

Die angeführten Versuche bilden die Grundlage zur Berechnung der Ausbeute. Sie gestatten, für jede Lösung, die zur Bildung festen Natriumbicarbonates nutzbar angewandte Menge Natriumchlorid und Ammoniumbicarbonat zu berechnen. Hierzu ist folgende Überlegung nötig. Betrachtet man eine Lösung die aus Natriumchlorid und Ammoniumbicarbonat hergestellt worden ist und Natriumbicarbonat abgeschieden hat, so ergibt sich, daß das gesamte eingeführte Chlor als Chlorid in Lösung sein muß. Dabei ist es gleichgültig, ob es als Natrium- oder Ammoniumchlorid vorliegt; beim Eindampfen der Lösung würde sich dieses mit Natriumbicarbonat zu Natriumchlorid, Ammoniak, Kohlendioxyd und Wasser rückwärts umsetzen, für die Natriumbicarbonatlösung ist es auf alle Fälle verloren. Subtrahiert man von der dem Gesamtchlorid entsprechenden Natriummenge die in Lösung befindliche Menge Natrium, die als Natriumbicarbonat, evtl. auch als Natriumchlorid vorliegen wird, so ergibt die Differenz die als festes Natriumbicarbonat ausgeschiedene Menge. Multipliziert man nun noch mit 100 : Einwage, im vorliegenden Falle mit 100 : Gesamtchlorid, so erhält man sofort die zur Bildung des gewinnbaren Natriumbicarbonates angewandte Menge Natriumchlorid in Prozenten. Fedotieff bezeichnet die Natriumausbeute mit U_{Na} und berechnet sie nach folgender Gleichung:

$$U_{Na} = \frac{100\,(Cl - Na)}{Cl},$$

die den allgemeinen Ausdruck für die vorstehende Ableitung darstellt. Die Berechnung der Ausbeute für Ammonium ist ebenso einfach. Die Gesamtmenge des eingeführten Ammoniums ergibt sich aus dem Ammoniumgehalt der Lösung, der sich aus Ammoniumchlorid, evtl. auch aus Ammoniumbicarbonat zusammensetzt. Da ein Mol NH_4 einem Mol HCO_3 entspricht, ergibt die in Lösung befindliche Menge NH_4 die Gesamtmenge des eingeführten HCO_3. Subtrahiert man von dieser Gesamtmenge die Menge des in Lösung befindlichen

HCO_3, so ergibt die Differenz wieder die für die Bildung des ausgeschiedenen Natriumbicarbonates verwandte Menge HCO_3. Auch in diesem Falle ist also die in der Lösung befindliche Menge Natriumbicarbonat von der Ausbeute in Abzug gebracht worden. Die Multiplikation mit 100 : NH_4 ergibt wieder die Menge des umgesetzten Ammoniums in Prozenten. Die allgemeine Gleichung für die Berechnung ist danach der folgende Ausdruck:

$$U_{NH_4} = \frac{100\,(NH_4 - HCO_3)}{NH_4}.$$

Die Ausbeuten an Natriumchlorid und Ammoniumbicarbonat wurden für die Lösungen P_I und P_{II} der Diagramme und für die Lösungen der Kurven P_I, P_{II} und $P_I IV$ für 20 und 30° C berechnet, für P_{II} auch für 40° C. Außer diesen bei 1,2 at Überdruck ausgeführten Versuchen dienten die bei dem höheren Druck von 2,5 at ausgeführten Versuche zur Berechnung der Ausbeuten. Die Ergebnisse sollen in folgender Tabelle mitgeteilt werden:

1,2 at Kohlendioxydüberdruck.

	Angewandt auf 1000 cm³ Lösung		g-Äquivalente in 1000 cm³ der erhaltenen Lösung				U_{Na}	U_{NH_4}
	NaCl Mole	NH_4HCO_3 Mole	Na	NH_4	Cl	HCO_3		
			20° C.					
P_{II}	6,69	3,16	3,70	3,16	6,69	0,17	44,7	94,6
1	6,14	3,99	2,41	3,99	6,14	0,26	60,8	93,5
2	6,04	4,12	2,22	4,12	6,04	0,30	63,4	92,7
3	5,90	4,30	1,95	4,30	5,90	0,35	67,1	91,9
P_I	5,42	5,12	1,10	5,12	5,42	0,80	79,7	84,4
4	2,04	2,89	0,81	2,89	2,04	1,66	60,3	42,6
5	1,99	2,86	0,82	2,86	1,99	1,69	58,8	40,9
6	1,39	2,58	0,74	2,58	1,39	1,93	46,8	25,2
			30° C					
P_{II}	6,90	3,61	3,52	3,61	6,90	0,23	49,0	93,6
1	6,56	4,33	2,55	4,33	6,56	0,32	61,1	92,6
2	6,45	4,52	2,29	4,52	6,45	0,36	64,5	92,0
3	6,44	4,55	2,26	4,55	6,44	0,37	64,9	91,9
4	6,11	5,07	1,63	5,07	6,11	0,59	58,2	88,4
P_I	5,64	5,84	0,96	5,84	5,64	1,16	83,0	80,1
5	1,79	3,40	0,82	3,40	1,79	2,43	54,2	28,5
6	1,60	3,32	0,79	3,32	1,60	2,51	50,6	23,8
7	1,33	3,21	0,78	3,21	1,33	2,66	41,4	17,1
8	1,19	3,18	0,77	3,18	1,19	2,76	35,3	13,2
			40° C					
P_{II}	7,15	4,09	3,39	4,09	7,15	0,33	52,6	91,9

2,5 at Kohlendioxydüberdruck.

° C	Angewandt auf 1000 cm³ Lösung		g-Äquivalente in 1000 cm³ der erhaltenen Lösung				U_{Na}	U_{NH_4}
	NaCl Mole	NH_4HCO_3 Mole	Na	NH_4	Cl	HCO_3		
			P_{II}					
20	3,96	0,60	3,51	0,60	3,96	0,15	11,4	75,0
30	4,13	1,03	3,33	1,03	4,13	0,23	19,4	77,7
40	4,28	1,46	3,12	1,46	4,28	0,30	27,1	79,4
			P_I					
20	5,34	5,02	1,07	5,02	5,34	0,75	79,9	85,0
30	5,66	5,75	0,99	5,75	5,66	1,08	82,5	81,2

Wie die Ausbeuterechnungen zeigen, ist in Lösung P_{II} ein erheblicher Überschuß an Natriumchlorid vorhanden. Diese Lösung ergibt bei 20° C eine Natriumausbeute von 44,7%, bei 30° C 49,0%, die Ammoniumausbeute ist bei 20° C 94,6%, bei 30° C 93,6%. Mit abnehmendem Natriumchloridgehalt der Lösung (Kurve P_{II}, P_I) steigt die Natriumausbeute, während die Ausbeute an Ammonium sinkt. In P_I beträgt die erstere bei 20° C 79,7%, bei 30° C 83,0%, die letztere 84,4 und 80,1%. Auf der Kurve $P_I IV$ sinkt der Natriumchloridgehalt der Ausgangslösung weiter, so daß hier ein erheblicher Überschuß an Ammoniumbicarbonat vorhanden ist. Dabei sinkt sowohl die Natrium-, wie auch die Ammoniumausbeute. Die höchsten Ausbeuten an Natrium zeigen die Lösungen P_I, an Ammonium die Lösungen P_{II}. Für die Praxis kommen nur die Lösungen in der Nähe von P_I in Frage, da bei diesen neben einem Maximum der Natriumausbeute zugleich eine hohe Ausbeute an Ammonium vorhanden ist. Es können dabei Lösungen der Kurve $P_I P_{II}$ und $P_I IV$ gleiche Natriumwerte bei verschiedenen Ammoniumwerten haben. Die Ammoniumausbeute ist auf der Kurve $P_I P_{II}$ größer, so daß es günstiger ist, sich auf dieser zu halten. Verbindet man die Lösungen $P_{I_{20°}}$ und $P_{I_{30°}}$, so schneidet diese Verbindungslinie, wie schon ausgeführt wurde, die Ammonchloridachse bei 25,9°. Die Natriumwerte für $P_{I_{20°}}$ und $P_{I_{30°}}$ betragen 79,7 und 83,0%. Bei 25,9° haben Ausgangs- und Endlösung folgende Zusammensetzung

NaCl	NH_4HCO_3	Na	NH_4	Cl	HCO_3	U_{Na}	U_{NH_4}
5,55	5,55	1,04	5,55	5,55	1,04	81,3	81,3

In diesem Punkte ist also die Natriumausbeute gleich der Ammoniumausbeute und beträgt 81,3%. Damit sind die Natriumwerte von 20° C über die Ammonchloridachse hinweg bis 30° C gestiegen, die Ammoniumwerte gefallen. Die mit 2,5 at Kohlendioxydüberdruck ausgeführten Versuche ergeben folgende Zahlen: Die Natriumausbeuten der Lösung P_{II} sind stark gefallen, bei 20° C beträgt sie nur 11,4, bei 30° C 19,4 und bei 40° 27,1%. Auch die Ammoniumwerte haben abgenommen, wenn auch weniger als die Natriumwerte. Sie betragen bei 20° C 75,0, bei 30° C 77,4 und bei 40° C 79,4%. Besonders interessiert uns nun die Verschiebung der Punkte $P_{I_{20°}}$ und $P_{I_{30°}}$ durch den höheren Kohlendioxydüberdruck. Wie wir schon sahen, sind diese beiden Lösungen näher an die Ammonchloridachse gewandert, d. h. ihre Verbindungslinie schneidet die Ammonchloridachse in einem spitzeren Winkel als unter dem niedrigeren Druck. Die Natriumausbeute beträgt nun bei 20° C 80,0% (bei 1,2 at 79,7%), bei 30° C 82,5% (bei 1,2 at 83,0%). Damit ist also die Ausbeute bei 20° C schwach gestiegen, bei 30° C ein wenig gesunken. Die Vergleichung der U_{Na}-Werte, die

bei 20° C 85,0% (bei 1,2 at 84,4%) und bei 30° C 81,2% (bei 1,2 at 80,1%) betragen, ergibt für beide Temperaturen ein Ansteigen. Die die Punkte $P_{I_{20°}}$ und $P_{I_{30°}}$ verbindende Linie schneidet die Ammonchloridachse bei 27,8° C. Ausgangs- und Endlösung haben bei dieser Temperatur folgende Zusammensetzung

NaCl	NH_4HCO_3	Na	NH_4	Cl	HCO_3	U_{Na}	U_{NH_4}
5,59	5,59	1,03	5,59	5,59	1,03	81,5	81,5

Der Schnittpunkt hat sich also von 25,9° C bei dem niederen Druck nach 27,8° C bei dem höheren Druck verschoben, ohne daß die Ausbeuten an Natrium und Ammonium, die bei dieser Temperatur wieder gleich sind, eine Änderung erfahren hätten. Auf die Berechnung der Ausbeuten aus anderen Lösungen ist verzichtet worden. Aus der Arbeit lassen sich jedoch die Ausbeuten für alle möglichen Lösungen berechnen.

Ein Vergleich der eigenen Werte mit denen älterer Autoren zeigt folgendes. Die von Schreib bei 18° ausgeführten Versuche ergaben für Natrium ein Ausbeutemaximum von 73,6%. Nach den eigenen Versuchen beträgt dieses Maximum bei 20° C **79,7%**, liegt also wesentlich höher. Die von ihm gefundenen Werte sind für die tatsächlich zu erreichenden Ausbeuten zu niedrig. Das hat seinen Grund darin, daß die angewandten Lösungen seinen Angaben nach wohl gesättigt sind, daß aber zur Erreichung der Maximalausbeuten der Zusatz festen Natriumchlorids erforderlich ist. Die von Fedotieff für 30° C extrapolierten Ausbeuten betragen für Natrium 83,4%, für Ammonium 84,1%. Die eigenen Messungen haben **83,0** und **80,1%** ergeben. Der von ihm extrapolierte Wert für die Natriumausbeute ist danach recht gut angegeben, der Ammoniumwert aber ist 4% zu hoch. Dennoch besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen der Lösung Fedotieffs und der durch die eigenen Versuche ermittelten. Seine Lösung ist inkongruent gesättigt, wogegen diese Lösung in der Tat kongruent gesättigt ist, d. h. statt Natriumchlorid Ammoniumbicarbonat gelöst enthält. Die Lösung $P_{I_{30°}}$ liegt nicht, wie Fedotieff extrapoliert, oberhalb, sondern unterhalb der Ammonchloridachse. Dieser Umstand ist für den technischen Prozeß von Bedeutung. Tedesco schließlich gibt das Ausbeutemaximum für Natrium bei 30° C mit 89,6% an. Dieser Wert ist um 6% zu hoch gefunden, eine Ausbeute von fast 90% kann das Verfahren niemals ergeben. Für das aus den eigenen Versuchen bei 30° C gefundene optimale Verhältnis von Natriumchlorid: Ammoniak in der Ausgangslösung (1 Mol NaCl: 1,07 Mol NH_3) gibt Tedesco eine Natriumausbeute von ca. 74% (interpoliert) an. Die Abweichung vom erreichbaren Wert (83,0%) erklärt sich daraus, daß seine Ausgangslösung weder an Ammoniak noch an Natriumchlorid gesättigt ist. Wie schon erwähnt wurde, ist zur Erreichung einer maximalen Natriumausbeute nicht nur die Anwendung gesättigter Lösungen, sondern noch eine Zugabe festen Natriumchlorids erforderlich.

Die Fedotieffsche Ansicht, daß die Natriumausbeute im Schnittpunkte der Lösung P_I mit der Natriumchloridachse ein Temperaturoptimum aufweist, das er mit 32° C angibt, ist durch die oben mitgeteilte Tatsache, wonach sich die Natriumausbeute von $P_{I_{20°}}$ (79,7%) über die Ammonchloridachse hinweg (25,9° C 81,3%) nach $P_{I_{30°}}$ (83,0%) steigert, widerlegt. Die Natriumausbeute nimmt tatsächlich auch über die Ammonchloridachse hinweg zu, sofern nur die Lösung P_I unterhalb der Ammonchloridachse liegt. Die von Fedotieff aus Versuchen bei 0 und 15° C für 30° ausgeführte Extrapolation kann schon deshalb nicht genau sein, weil sich bei 30° C unter Atmosphärendruck stehende Lösungen gar nicht realisieren lassen. Das Gleichgewicht läßt sich bei dieser Temperatur nur unter einem höheren Kohlendioxyddruck einstellen, der seinerseits wieder die Zusammensetzung der Lösungen wesentlich beeinflußt.

Danach erhebt sich die Frage: Läßt sich die Ausbeute durch Anwendung höherer Temperaturen oder Drucke noch weiter steigern? Wie wir sahen, wächst die Natriumausbeute von 20 nach 30° C, die Ammoniumausbeute sinkt. Es müßte also möglich sein, durch weitere Temperatursteigerung auch die Natriumausbeute zu steigern. Das setzt gleichzeitig eine Erhöhung des Druckes voraus, der seinerseits die Natriumausbeute ungünstig beeinflußt. Für Ammonium würde dabei allerdings eine kleine Ausbeutesteigerung stattfinden, die bei der Erhöhung des Druckes von 1,2 auf 2,5 at Kohlendioxyd 1% beträgt. Mit zunehmender Temperatur dürfte der Dissoziationsdruck der ammonbicarbonathaltigen Lösung nun sehr rasch ansteigen, so daß auch der Gasdruck eine erhebliche Steigerung erfahren müßte. M. H. Le Chatelier und Toporescu[1]) geben für 35° C einen Druck von 1,8 at und für 50° C von 4,9 at an. Temperatursteigerung und Druckerhöhung würden sich also in ihrer Wirkung auf die Natriumausbeute aufheben. Im Diagramm kennzeichnet sich diese Tatsache dadurch, daß die die Lösungen P_I für die verschiedenen Temperaturen verbindende Linie bei Erhöhung des Druckes mit der Ammonchloridachse einen immer spitzeren Winkel einschließt. Es wird also kaum möglich sein, die Natriumausbeute durch Anwendung höherer Temperaturen als 30° C nennenswert über 83,0% zu steigern.

Grundlegend ist die Feststellung der Tatsache, daß die Lösung, die für eine technische Durchführung des Prozesses vorwiegend in Frage kommt und im Diagramm mit $P_{I_{30°}}$ dargestellt ist, nicht, wie Fedotieff angibt, Natriumchlorid, sondern Ammoniumbicarbonat enthält. Dieses hat aber bei 30° C infolge seiner Tendenz zu

[1]) Compt. rend. **175**, 836 (1922).

dissoziieren außer dem Kohlendioxyd auch einen gewissen Ammoniakpartialdruck, auf dessen Einstellung in der Gasphase bei der Herstellung des Gleichgewichtes Lösung : Bodenkörper Rücksicht genommen werden muß. Über die Größe dieser Partialdrucke ist leider nichts bekannt.

Für die technische Gestaltung des Prozesses lassen sich nach dem Vorangegangenen folgende Richtlinien geben:

Für eine möglichst gute Natriumausbeute (83,0 %) kommt nur die Temperatur von 30° C in Frage, hier ist auch die Ammoniumausbeute noch recht gut (80,1 %). Sollte es wünschenswert sein, die Ammoniumausbeute zu steigern, so läßt sich das durch Erniedrigung der Temperatur oder Erhöhung des Kohlendioxyddruckes erreichen. In beiden Fällen sinkt damit aber die Natriumausbeute. Zur Erreichung einer möglichst guten Umsetzung des eingeführten Natriumchlorids ist es nicht zweckmäßig, einen zu hohen Kohlendioxydpartialdruck anzuwenden. Man wird den letzteren dann am besten so wählen, daß er den Kohlendioxydpartialdruck der Lösung um etwas übertrifft. Für den technischen Prozeß ist aber auch der Gesamtdruck von Bedeutung, der den inneren Widerstand der Kolonne zu überwinden hat. Innerhalb dieses Gesamtdruckes wäre danach der Kohlendioxydpartialdruck nach dem Kohlendioxydpartialdruck der Lösung zu bemessen.

Die ideale Ausgangslösung für 30° C hat in 1000 cm³ Lösung 5,64 Mole NaCl auf 5,84 Mole NH_3, d. h. das Verhältnis von NaCl zu NH_3 in Molen beträgt 1 : 1,07. Die in der Technik Verwendung findenden Ausgangslösungen sind im Durchschnitt ähnlich zusammengesetzt. Nach den Angaben Tedescos enthalten 1000 cm³ einer Lösung von 5,84 Molen NH_3 4,59 Mole NaCl (extrapoliert). Danach ist es also erforderlich, 1,05 Mole Natriumchlorid als festes Salz hinzuzufügen.

Wie wir sahen, liegt diese ideale Lösung für 30° C unterhalb der Ammonchloridachse und hat infolge seines Ammoniumbicarbonatgehaltes einen gewissen NH_3-Partialdruck, über dessen Größe zur Zeit nichts bekannt ist. Daraus ergibt sich die Forderung, diesen NH_3-Partialdruck in der Gasphase zu kompensieren. Geschieht das nicht, so entweicht das NH_3 aus der Lösung, das bei der Zersetzung freiwerdende Wasser verdünnt die Lösung und die Ausbeuten an Natrium und Ammonium sinken. Auf diese für die Praxis bedeutsame Tatsache ist unseres Wissens in der Literatur bisher nicht aufmerksam gemacht worden. Es ist darum wichtig, die Größe dieser Drucke zu kennen. Versuche zur Messung der NH_3-, CO_2- und H_2O-Partialdrucke solcher Lösungen sind zur Zeit im Gange. Die übliche technische Ausführung des Prozesses nimmt auf die oben dargestellte Tatsache keine Rücksicht, denn das aus den Kalköfen stammende Kohlendioxyd enthält natürlich kein Ammoniak, wenn nicht zufällig NH_3-haltiges Kohlendioxyd aus den Calcinierapparaten verwendet wird. Im ersteren Falle würde sich das unter dem untersten Ringe in die Kolonne eintretende Kohlendioxyd zunächst mit einer gewissen Menge Ammoniak und Wasserdampf versehen, die in den folgenden Ringen eine Einstellung des Gleichgewichtes gewährleisten könnte. Sobald die Sole dann aber die unteren Ringe passiert, findet eine Störung dieses Gleichgewichtes statt, denn das eintretende Kohlendioxyd muß einen Ammoniakverlust der Lösung zur Folge haben. Damit ist die Ausbeute in dem Augenblick, in dem die Sole die Kolonne verläßt, schon wieder gesunken. Es ergibt sich daraus eine weitere wichtige Forderung, nämlich die Trennung des ausgeschiedenen Bicarbonates von der Mutterlauge möglichst unter dem Gleichgewichtsdruck zu vollziehen; denn nur so ist es möglich, ein Maximum der Ausbeute zu erreichen. Andernfalls tritt während der Filtration eine Zersetzung des Ammoniumbicarbonates in der Mutterlauge ein, Ammoniak und Kohlendioxyd entweichen und die Ausbeute sinkt. Im technischen Prozeß tritt während der Filtration meist eine Temperaturerniedrigung ein. Das muß eine Ausscheidung von Ammonchlorid und Ammoniumbicarbonat zur Folge haben; die Soda wird also nach dem Calcinieren, sofern das Ammoniumchlorid nicht vollständig ausgewaschen wurde, was nicht der Fall sein wird, mit Natriumchlorid verunreinigt sein. Soll das verhütet werden, so muß die Ausgangslösung die der Temperatur der Filtration angepaßte Zusammensetzung haben, also bei 20° C z. B. müßten in einem Liter der Ausgangslösung auf 5,42 Mole Natriumchlorid 5,12 Mole Ammoniak vorhanden sein. Damit ist erreicht, daß ein von Ammonchlorid und Ammoniumbicarbonat freies Natriumbicarbonat anfällt, zugleich ist aber die Natriumausbeute auf 79,7 % gefallen. Zur Erreichung einer maximalen Ausbeute bei Reinheit des anfallenden Natriumbicarbonates müßte also bei Anwendung der für die Temperatur von 30° C idealen Ausgangslösung auch die Filtration bei dieser Temperatur ausgeführt werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Apparatur konstruiert, die es ermöglichte, die Bestimmung von Löslichkeiten fester Stoffe bis zu einem Überdruck von 3 at auszuführen und die Lösung unter dem Gleichgewichtsdruck zu filtrieren und abzumessen.

2. Die Löslichkeiten des reziproken Salzpaares

$$NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl$$

wurden bei 20 und 30° C, in einigen Fällen auch bei 40° C unter einem Kohlendioxydüberdruck von 1,2 at gemessen. Außerdem wurden die mit 3 Salzen gesättigten Lösungen bei 20 und 30° C auch noch unter einem Kohlendioxydüberdruck von 2,5 at untersucht.

3. Daraus wurden die Zustandsdiagramme für

20 und 30° C nach der Methode von Löwenherz aufgenommen und in neun einzelnen Projektionen zur Darstellung gebracht.

4. Aus den Untersuchungsergebnissen lassen sich für jede mögliche Zusammensetzung der Lösung die Ausbeuten an Natrium und Ammonium berechnen. Einige solcher Rechnungen wurden an charakteristischen Lösungen ausgeführt.

5. Die Diagramme und Ausbeuteberechnungen wurden diskutiert.

6. Aus den Ergebnissen der Untersuchung ergeben sich Richtlinien für eine vollkommenere Gestaltung des technischen Prozesses.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, dem Direktor des Chemisch-technologischen Institutes der Technischen Hochschule zu Breslau, Herrn Prof. Dr. B. Neumann, für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seine Unterstützung mit Rat und Tat bei deren Ausführung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Richard Domke, Sohn des Sparkassen-Obersekretärs Franz Domke und seiner Ehefrau Elise geb. Krause, evangelischer Konfession, am 28. Juli 1900 zu Cottbus. Daselbst besuchte ich die städtische Realschule, an der ich nach deren Ausbau zur Oberrealschule im Februar 1919 die Reifeprüfung ablegte. Dem Studium der Chemie widmete ich mich an den Technischen Hochschulen Hannover und Breslau. An dieser bestand ich im Herbst 1923 das Diplomvorexamen und im Mai 1925 das Diplomhauptexamen, letzteres mit der Note „sehr gut". Vom 1. Juni 1925 bis zum 30. September 1926 war ich außerplanmäßiger Assistent, vom 1. Oktober 1926 bis zum 30. September 1927 planmäßiger Assistent am Chemisch-technologischen Institut der letztgenannten Hochschule. Seit dem 1. Oktober 1927 bin ich Oberassistent am gleichen Institute.

Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig.